

文章编号:1000-4734(2001)01-0049-04

# 渔塘坝独立硒矿床中硒赋存形式的 电子探针分析研究

姚林波<sup>1</sup> 高振敏<sup>1</sup> 杨竹森<sup>1</sup> 龙洪波<sup>1</sup> 叶先贤<sup>2</sup> 王明再<sup>1</sup>

(1. 中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学开发研究实验室, 贵阳 550002; 2. 武汉工业大学, 武汉 480070)

**摘要:**利用电子探针手段分析了渔塘坝独立硒矿床中硒的赋存形式,发现硒的赋存形式为:①独立硒矿物:硒铜蓝、蓝硒铜矿、方硒铜矿,自然硒等;②类质同象方式:主要进入黄铁矿晶格。

**关键词:**硒;电子探针;存在形式;渔塘坝

**中图分类号:** P575.1;P578.1<sup>+</sup>5

**文献标识码:** A

**作者简介:**姚林波,男,1967年生,助研,博士研究生,矿床地球化学专业。

硒矿物目前已发现百余种,其中首次在中国发现的仅两种:即硒锑矿(antimonelite,  $Sb_2Se_3$ )<sup>[1]</sup>和单斜蓝硒铜矿(clinochalcomenite,  $CuSeO_3 \cdot 2H_2O$ )<sup>[2]</sup>。硒(Se)是一种分散元素,其形成独立矿物的条件非常有限。过去认为仅仅在岩浆期后的热液活动阶段、硫逸度低的条件下,才可以大量形成硒的独立矿物<sup>[3,4]</sup>。近年来发现硒在某些黑色岩系建造中有富集现象<sup>[5,6]</sup>。在我国,产在震旦系陡山沱组的兴山白果园银钨矿床中发现了硒银矿、辉硒银矿以及富硒硫锗银矿<sup>[7]</sup>;而在下寒武系牛蹄塘组异常高硒的镍钼多金属层中尚未发现有独立硒矿物<sup>[8]</sup>;在恩施双河乡渔塘坝,下二叠茅口组碳质硅质岩段中硒的异常富集形成了独立矿床,该矿床为我国发现的首例独立硒矿床,文献报道有独立硒矿物硒铁铜矿的发现<sup>[9,10]</sup>,但因研究不深入,并未准确定名。由于黑色岩系建造岩石中的矿物粒度极细,又含有较多的有机碳,因而对于其中硒的赋存状态研究未见较有深度的工作。鉴于此,作者采用了电子探针分析的方法,对渔塘坝硒矿床富硒层位岩石中硒的存在形式做了较深入的研究。

## 1 样品来源及地质特征

渔塘坝硒矿床位于恩施市东南73 km。矿床

茅口灰岩顶部,厚约10 m,可分为上中下三个岩性段,硒主要富集在中下段的接触部位。共圈定9个矿体,矿体位于潜水面以上,呈透镜状产出,储量约50 t。

矿石的主要化学成分平均值(表1)  $SiO_2$  为55.52%、 $Al_2O_3$  为9.65%和有机碳为17.65%,硫含量较低,一般在0.12%~2.02%范围,平均含量为0.75%。微量元素分析结果显示主要富集的微量元素有Se、Mo、Te、、Cd、Ag、V、Cr,硒平均为 $512.73 \times 10^{-6}$ ,钒、钼等伴生元素也达到综合利用要求。主要矿物成分是石英(玉髓)、伊利石和碳质,占总量的97%。用于电子探针分析的样品为sh-22、sh-44、sh-46。

## 2 分析仪器和方法

分析使用的仪器是JCA-X733电子探针X射线显微分析仪。实验条件是:加速电压20 kV,电子束直径1  $\mu m$ ,探针电流40 nA;采用的硒标样为化学纯Se。分析方法为先对样品进行Se的面扫描,确定Se的富集区域;然后对含硒矿物或区域进行定性分析及显微形貌分析;最后对含硒矿物及相关的其他矿物做波谱定量分析和照相。

## 3 结果和讨论

电子探针定量分析数据见表2。根据表2数据计算了硒矿物的分子式,并确定了矿物的名称。在所分析的样品中,除硒的独立矿物外,还见有少量黄铁矿,但这种黄铁矿不含Se或含Se很少,以

收稿日期:2000-04-05

基金项目:国家自然科学基金重点基金(批准号:49633110)

位于双河向斜北西翼的中段。赋矿层产于下二叠

浑圆状、团粒状存在。

表 1 渔塘坝硒矿石的化学成分 (%)

Table 1. Chemical composition of the selenium ore from Yutangba (%)

样号	sh-22	sh-35	sh-41	sh-44	sh-46	sh-52	平均值
岩性	含碳硅质岩	含碳硅质岩	碳质硅质页岩	含碳硅质岩	碳质硅质页岩	碳质硅质页岩	
位置	4#矿体	4#矿体	5#矿体	5#矿体	5#矿体	5#矿体	
层位	P1m3-1	P1m3-2	P1m3-1	P1m3-2	P1m3-2	P1m3-3	
K <sub>2</sub> O	2.08	2.81	1.78	1.47	0.46	2.14	1.79
Na <sub>2</sub> O	0.08	1.68	0.05	0.03	0.04	0.07	0.33
CaO	0.07	0.28	0.14	0.27	0.28	0.07	0.18
MgO	0.39	1.18	0.74	0.80	0.15	1.04	0.72
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.76	1.66	1.58	0.79	2.06	1.18	1.51
Mn	0.01	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.01
SiO <sub>2</sub>	71.30	56.79	33.48	82.77	38.42	50.37	55.52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.51	17.40	7.79	2.30	8.35	13.57	9.65
TiO <sub>2</sub>	0.37	0.83	0.34	0.10	0.36	0.60	0.43
C	8.05	5.93	37.15	7.28	29.48	18.21	17.68
S	0.76	0.12	0.15	0.73	2.02	0.69	0.75
Se	691	44.6	1075	714	526	25.8	512.73
灼减	14.97	16.59	51.58	11.82	45.42	30.26	28.44
总量	99.4	99.23	97.49	100.35	95.56	99.33	98.58

注:Se的含量单位为 $10^{-6}$ ;灼减包括C、S、Se和H<sub>2</sub>O;分析者:中国科学院地球化学研究所凌宏文

表 2 渔塘坝硒矿石电子探针定量分析结果 (%)

Table 2. EMPA quantitative analyses of the selenium ore from Yutangba

样品号	矿物名称	Se	Cu	S	Fe	总计	计算分子式
sh-44	硒铜兰	51.37	45.27	2.680		99.32	Cu <sub>1.09</sub> Se
	理论值	55.41	44.59			100	CuSe
sh-44	蓝硒铜矿	34.93	30.08	0.56		65.01	Cu <sub>1.08</sub> Se·2H <sub>2</sub> O
	理论值	34.86	28.05			62.91	CuSeO <sub>3</sub> ·2H <sub>2</sub> O
sh-46	方硒铜矿	65.95	31.17	0.95	1.81	99.88	Cu <sub>1.18</sub> Se <sub>2</sub>
	理论值	71.31	28.69			100	CuSe <sub>2</sub>
sh-46	含硒黄铁矿	1.02		53.97	45.38	100.37	Fe <sub>0.95</sub> Se <sub>0.02</sub> S <sub>1.98</sub>

分析者:sh-46由武汉工业大学叶先贤分析;其他由中国科学院地球化学研究所王明再分析。

### 3.1 独立硒矿物

(1) 硒铜蓝 (klockmannite, CuSe): 存在于硅质细脉中或脉的边缘 (照片 1)。粒径约 4~50 μm。照片所见的颗粒晶面不平整, 具有明显的蚀象。根据定量分析结果, 其 Cu:Se 值接近 1:1, 计算分子式为 Cu<sub>1.09</sub>Se。

(2) 蓝硒铜矿 (chalcomenite, CuSeO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O): 为硒铜蓝的氧化产物, 与硒铜蓝共生。定量分析的总量为 65.01%, 不到 100%, 剩余部分应为水, 与理论值 62.91 接近, 计算分子式为 Cu<sub>1.08</sub>Se·2H<sub>2</sub>O·2H<sub>2</sub>O。单斜蓝硒铜矿为蓝硒铜矿的同质多象变体, 自然界不如蓝硒铜矿普遍, 所以把发现的矿物定为蓝硒铜矿。蓝硒铜矿最早发现于玻利维亚的 Pacajake 矿床。

(3) 方硒铜矿 (krutaite, CuSe<sub>2</sub>): 呈团粒状,

粒径约 1.85~7.2 μm (照片 2)。计算分子式为 Cu<sub>1.18</sub>Se<sub>2</sub>。

未精确定量的硒矿物有自然硒 (native selenium, Se), 见照片 3, 其晶形为单质硒典型的长柱状晶体, 呈集合体产出, 粒度 2.8 μm × 0.6 μm~4 μm × 1.6 μm。定量结果仅发现硒的富集区, 由于颗粒细微, 未获精确的数据。

### 3.2 硒的类质同象

主要是含硒黄铁矿, 另外还发现有含硒的白铁矿存在, 呈板状产出, 与黄铁矿晶形有明显区别。

含硒黄铁矿: 以浑圆状、团粒状产出, 常在矿石细脉边缘或其附近出现, 排列方向与岩石的纹层平行, 粒径在 24 μm 左右。含 Se 很少, 硒以类质同象进入黄铁矿晶格, 定量结果平均含硒约 1.02% (表 2)。

综合上面的分析,可以得到以下结论:在缺乏硫的渔塘坝独立硒矿床中,硒很少进入黄铁矿的晶格,大量以独立硒矿物存在,矿石中硒的存在形式以独立矿物为主,包括方硒铜矿、硒铜蓝、蓝硒铜矿、自然硒等,其次为类质同象形式,主要是含硒黄铁矿。

渔塘坝硒矿床中的独立硒矿物除了以上列举

的几种以外,应该还存在其它独立矿物,如硒银矿、硒钼矿等,有待进一步深入研究。从所观测样品来看,硒矿物颗粒极细微,给定量研究带来很大困难。

致谢:本项研究的野外工作得到了湖北省第二地质大队范先洁高级工程师、杨登银工程师的大力帮助,作者在此深表感谢。

### 参 考 文 献

- [1] 陈露明. 新矿物—硒锑矿[J]. 矿物学报, 1993, 13(1): 7~11.
- [2] 雒克定, 魏均, 张静宜, 顾绮芳. 单斜蓝硒铜矿——一种新的亚硒酸盐矿物. 科学通报[J], 1980, 25(2): 85~89.
- [3] Sindeeva N D. *Mineralogy and Types of Deposits of Selenium and Tellurium* [M]. New York: Interscience Publishers, 1964.
- [4] 刘英俊, 等. 元素地球化学[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [5] 郑宝山, 等. 鄂西的富硒碳质岩与地方性硒中毒. 科学通报[J], 1992, (11): 1027~1029.
- [6] 李有禹. 湘西下寒武统黑色页岩伴生元素研究进展. 矿床地质[J], 1995, 14(4): 346~354.
- [7] 王月翠, 张荣英, 彭志忠. 富硒硫银锑矿的矿物学研究. 岩石矿物及测试[J], 1984, 3(2): 124~130.
- [8] 张爱云, 等. 海相黑色页岩建造地球化学与成矿意义[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [9] 宋成祖. 鄂西南渔塘坝沉积型硒矿化区概况. 矿床地质[J], 1989, 8(3): 81~89.
- [10] 王鸿发, 李均权. 湖北恩施双河硒矿床地质特征. 湖北地质[J], 1996, 10(2): 10~20.

## A STUDY ON THE EXISTING FORMS OF SELENIUM IN YUTANGBA INDEPENDENT SELENIUM DEPOSIT BY ELECTRON-MICROPROBE ANALYSIS

Yao Linbo<sup>1</sup> Gao Zhenmin<sup>1</sup> Yang Zhusen<sup>1</sup> Long Hongbo<sup>1</sup>  
Ye Xianxian<sup>2</sup> Wang Mingzai<sup>1</sup>

(1. Institute of Geochemistry, Chinese Academy of Sciences, Guiyang 550002;

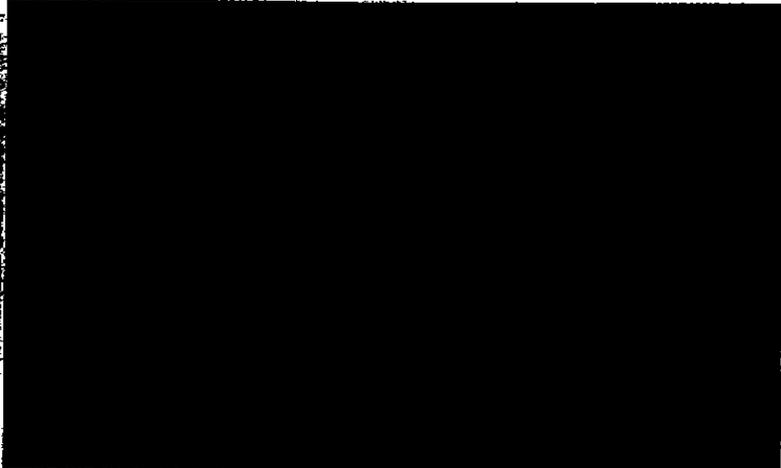
2. Wuhan University of Technology, Wuhan 480037)

**Abstract:** Electron microprobe analyses shed light on the main forms of selenium present in minerals: (1) selenium minerals: klockmannite, chalcocomenite, krutaite, native selenium, drysdallite, etc.; and (2) Se-bearing minerals: only in pyrite. In addition, we discussed organic-combined selenium and its possible forms are organically adsorbed and organically bonded.

**Key words:** selenium; existing form; electron microprobe analysis; Yutangba

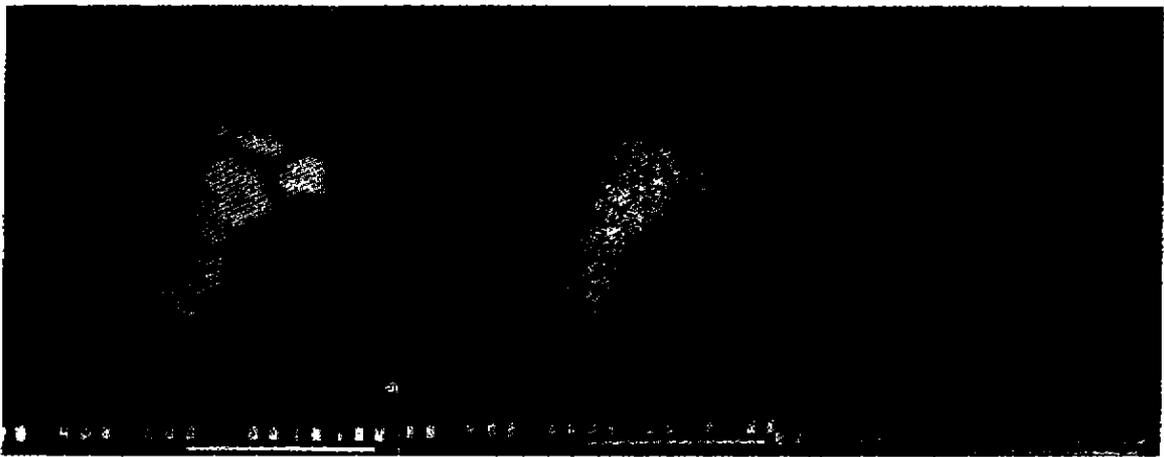


照片1-1



照片1-2

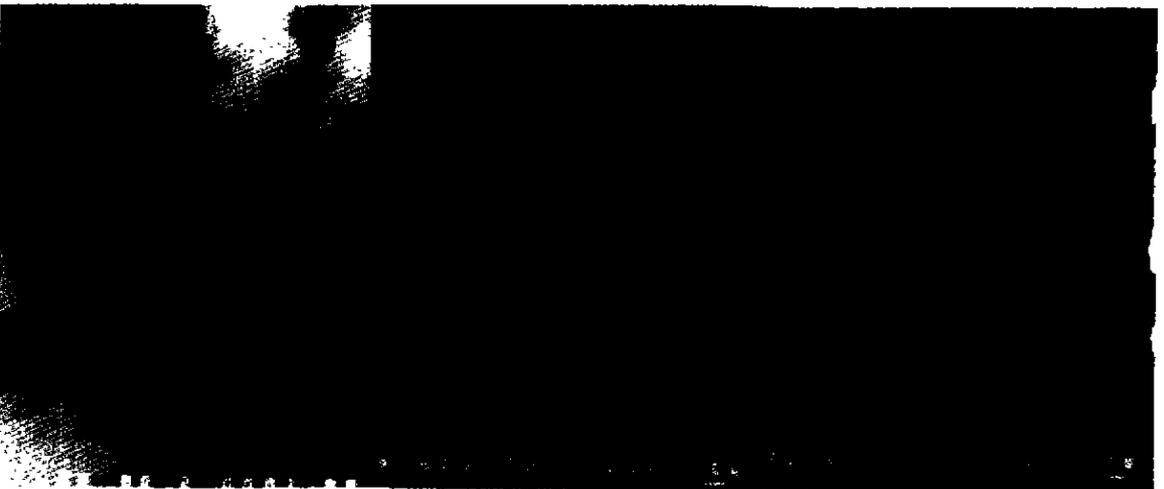
照片1-3



照片2-1

照片2-2

照片2-3



照片3-1

照片3-2

照片3-3

## 图版说明:

照片 1: 硒铜蓝( $\times 780$ ), 1-1 二次电子象; 1-2 硒的面分布; 1-3 铜的面分布

照片 2: 方硒铜矿( $\times 4\ 000$ ), 2-1 二次电子象; 2-2 硒的面分布; 2-3 铜的面分布

照片 3: 自然硒( $\times 6\ 000$ ), 3-1 二次电子象; 3-2 背散射电子象; 3-3 硒的面分布